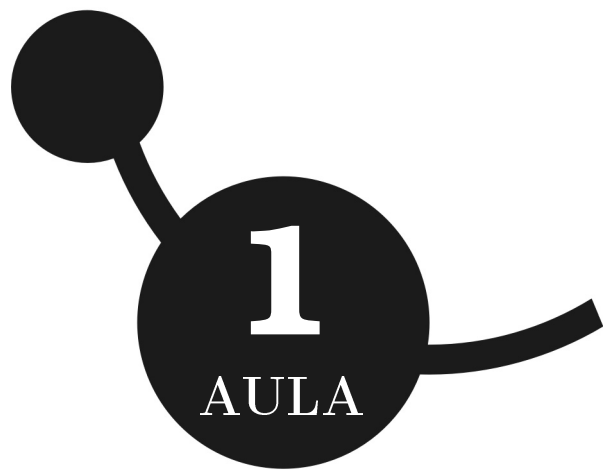
Introdução à Física Estatística

Francisco Assis Gois de Almeida

São Cristóvão/SE
2012

Sumário

Termodinâmica I: equilíbrio e conservação

META

Introduzir conceitos básicos de termodinâmica, sua lei zero e sua primeira lei.

OBJETIVOS

Ao fim da aula os alunos deverão ser capazes de:

Compreender o papel da termodinâmica e seus conceitos básicos.

Entender a lei zero e a primeira lei da termodinâmica.

Resolver problemas envolvendo estes conceitos.

PRÉ-REQUISITOS

Cálculo diferencial e integral.

1.1 Introdução

*Equilíbrio térmico é a situação na qual as grandezas macroscópicas de um sistema observado deixam de variar no tempo. Apesar da mecânica estatística também tratar de sistemas fora do equilíbrio (mecânica estatística de não equilíbrio), iremos apenas abordar sobre a mecânica estatística de equilíbrio.

Caro aluno, antes de introduzirmos conceitos de física estatística, é importante conhecermos alguns fundamentos de termodinâmica. Apesar destas serem áreas correlatas, a física estatística é uma teoria reducionista, pois estuda as propriedades macroscópicas de sistemas em equilíbrio térmico* através de uma abordagem estatística das propriedades microscópicas dos constituintes do sistema. Por outro lado, a termodinâmica é uma teoria fenomenológica que descreve sistemas macroscópicos em equilíbrio térmico. Neste caso, o sistema passa a ser caracterizado por grandezas macroscópicas que retratam efetivamente os efeitos microscópicos, sem se referir a estes. Já imaginou se sempre que precisássemos definir o estado de um gás, fosse necessário saber as posições e as velocidades de todas as inúmeras partículas que o constituem? Para nosso alívio, um gás é macroscopicamente caracterizado por grandezas efetivas como pressão, volume e temperatura, sem ser necessário recorrer a detalhes de cada uma das partículas que o constituem.

Nesta aula iremos apreciar conceitos básicos de termodinâmica e enunciar duas de suas quatro leis.

1.2 Conceitos básicos

Vamos agora introduzir alguns conceitos fundamentais de termodinâmica.

Sistema termodinâmico: sistema macroscópico caracterizado por propriedades macroscópicas. Um sistema termodinâmico pode ser classificado de três formas:

- Isolado: não troca energia e nem matéria com o meio externo.
- Fechado: troca energia, porém não troca matéria com o meio externo.
- Aberto: troca energia e matéria com o meio externo.

Equilíbrio térmico ou equilíbrio termodinâmico: situação em que as propriedades macroscópicas de um sistema termodinâmico não variam no tempo. Este conceito também pode estar associado entre dois sistemas distintos, onde dizemos que dois sistemas estão em equilíbrio térmico entre si quando as propriedades macroscópicas de ambos deixam de variar no tempo. É importante notar que a maneira com a qual um sistema alcança o equilíbrio térmico não é relevante para sua atual situação.

Estado termodinâmico: estado em equilíbrio térmico de um sistema termodinâmico.

Variáveis de estado: são grandezas macroscópicas que caracterizam um estado termodinâmico.

- Extensiva: seu valor varia proporcionalmente com a variação das dimensões do sistema.
- Intensiva: seu valor não se modifica com a variação das dimensões do sistema.

  Para exemplificar estes conceitos, observe a fig. 1.1, onde temos dois recipientes idênticos de volume V, contendo o mesmo gás com pressão P e temperatura T. Ao

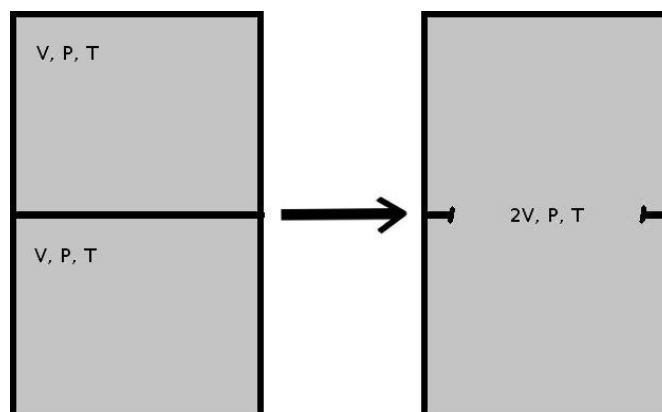



Figura 1.1: Conexão de recipientes idênticos com o mesmo gás às mesmas condições. A pressão e a temperatura permanecem iguais, enquanto o volume de gás dobra. Isto justifica o fato de que P e T são variáveis de estado intensivas, enquanto V é extensiva.

conectarmos os dois recipientes, passamos a ter um recipiente único de volume $2V$, onde o gás continua tendo pressão P e temperatura T. Visto que o volume do sistema dobrou com a duplicação do sistema, V é uma variável de estado extensiva. No entanto, a pressão e a temperatura não mudaram com o aumento do sistema e, portanto, são variáveis de estado intensivas.

Processo termodinâmico: mecanismo de mudança do estado termodinâmico.

Temperatura: variável de estado intensiva, associada intuitivamente com a noção de quente (temperatura alta) e frio (temperatura baixa). Quando dois sistemas estão em equilíbrio térmico entre si, dizemos que estes possuem a mesma temperatura. É importante destacar que a temperatura é uma propriedade definida apenas em situações de equilíbrio térmico.

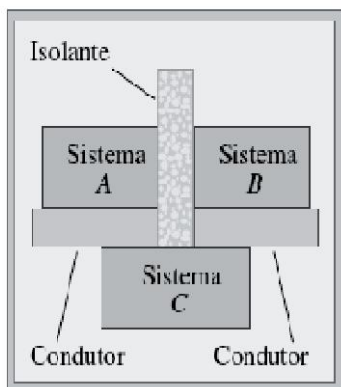
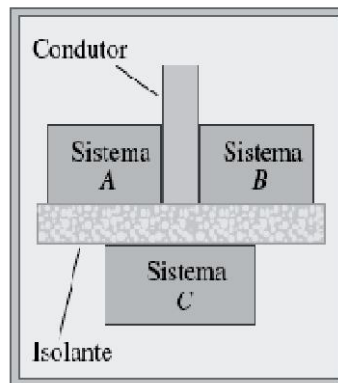



Figura 1.2: Ilustração conceitual da lei zero da termodinâmica. Figura adaptada da ref. [3].

A temperatura está associada com a energia mecânica média das partículas que constituem o sistema termodinâmico.

Calor: energia de trânsito entre sistemas termodinâmicos. É importante enfatizar que, diferente da temperatura, o calor não é uma variável de estado, pois não caracteriza um estado termodinâmico. Além disso, o calor se propaga espontaneamente sempre do sistema mais quente para o mais frio.

1.3 Lei zero da termodinâmica

Sejam A, B e C três sistemas termodinâmicos. O enunciado da lei zero da termodinâmica diz:
se A está em equilíbrio térmico com B e, por outro lado, B e C também estão em equilíbrio térmico, então A está em equilíbrio térmico com C.

Esta lei pode ser ilustrada pela fig. 1.2, onde vemos em (a) que A está em equilíbrio térmico com C, pois estão ligados por um condutor térmico. Sendo assim, existe a passagem de calor de A para C até que os dois estejam em equilíbrio térmico, ou seja, quando as grandezas macroscópicas dos dois sistemas deixam de variar no tempo. Neste caso, não há mais transmissão de calor e, portanto, as temperaturas de A e C se igualam

$$T_A = T_C. \tag{1.1}$$

O mesmo acontece entre B e C e, consequentemente,

$$T_B = T_C. \tag{1.2}$$

No entanto, existe um isolante térmico entre A e B impedindo a passagem de calor diretamente entre eles. Isso poderia nos levar a pensar que, em geral, A e B não estão em equilíbrio térmico, o que não é verdade. Efetivamente, existe um contato térmico entre entre A e B mediado por C e, desta forma, os três sistemas estão em equilíbrio térmico, como pode ser verificado através eqs. (1.1) e (1.2)

$$T_A = T_B,$$

concordando, portanto, com a lei zero da termodinâmica. Ainda nesta figura, perceba que em (b), não há contato térmico de C nem com A e nem com B, implicando que A está em equilíbrio térmico com B, mas C não está em equilíbrio com nenhum dois dois.

1.4 Primeira lei da termodinâmica

Como em termodinâmica estamos em busca de grandezas macroscópicas efetivas, é comum termos, basicamente, três formas de energias.

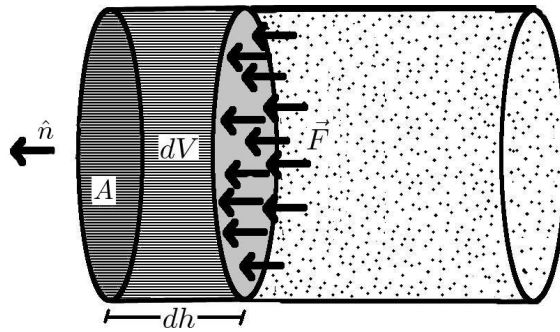



Figura 1.3: Expansão infinitesimal dV de um recipiente contendo um gás de pressão $P = \vec{F} \cdot \hat{n}/A$, onde A é a área do êmbolo cinza móvel e $\hat{n}$ é o vetor normal unitário à área do êmbolo. O deslocamento longitudinal infinitesimal é dh.

Uma delas é o calor, que, como já foi visto na sec. 1.2, é a energia que transita entre sistemas termodinâmicos, do mais quente para o mais frio. Outra delas é a energia interna de um sistema termodinâmico, a qual está relacionada à média das energias cinética* e potencial dos seus constituintes microscópicos. Por fim, temos também o trabalho como forma de energia.

*Lembre-se de que a energia cinética está associada ao movimento de uma forma geral, como por exemplo, à translação, à rotação e à vibração. Por outro lado, a energia potencial está relacionada à interação entre corpos.

1.4.1 Trabalho realizado por um gás

Devemos lembrar que, por definição, o trabalho infinitesimal de uma força $\vec{F}$ que realiza um deslocamento $d\vec{r}$ é

$$đW \equiv \vec{F} \cdot d\vec{r}. \tag{1.3}$$

O uso do símbolo $đ$ é para representar que o trabalho não é uma variável de estado e, portanto, possui uma diferencial não exata**.

**Uma diferencial não exata $đf$, é aquela cuja integral depende do caminho e, matematicamente, implica que, em geral, $\oint đf \neq 0$. Mais detalhes na ref. [4].

Considerando a ilustração representada pela fig. 1.3, podemos calcular o trabalho infinitesimal realizado por um gás para uma

expansão infinitesimal do seu volume. Desta forma, identificamos $d\vec{r} = \hat{n}\ dh$ e, portanto, temos

$$đW = \vec{F} \cdot \hat{n}\ dh = \frac{\vec{F} \cdot \hat{n}}{A}\ A\ dh.$$

Perceba que, por definição, a pressão é $P \equiv \vec{F} \cdot \hat{n}/A$ e que, o volume infinitesimal é $dV = A\ dh$. Portanto, o trabalho infinitesimal neste caso pode ser escrito como

$$đW = P\ dV. \tag{1.4}$$

A eq. (1.4) em estudo dos gases é mais útil do que a definição tradicional do trabalho dada pela eq. (1.3), pois num gás é comum trabalharmos com pressão e volume, ao invés de força e posição. Fazendo uma analogia entre estas equações, é comum chamarmos a pressão e o volume de, respectivamente, força e deslocamento generalizados. Desta mesma forma, existem outros tipos de forças e deslocamentos generalizados, que produzem trabalho em sistemas diversos como, por exemplo, a aplicação de um campo magnético em um meio magnético pode ser interpretada como uma força generalizada e seu deslocamento generalizado é a magnetização, onde o trabalho é $đW = -\vec{H} \cdot\ d\vec{M}$ [4].

Podemos concluir que o trabalho realizado por um gás para variar seu volume de V_0 a V é

$$W = \int_{V_0}^{V} P\ dV. \tag{1.5}$$

Exemplo 1.4.1. Um gás ocupando um volume de 0,30 m^3 exerce uma pressão de 2×10^5 Pa. O gás se expande até um volume de 0,45 m^3, mantendo a pressão constante. Calcule o trabalho realizado pelo gás. (Exemplo retirado da ref. [2].)

Solução: Usando a eq. (1.5) com P sendo constante e lembrando que Pascal, $\text{Pa} = \text{N/m}^2$, é a unidade de pressão do S.I., temos

$$\begin{aligned} W &= P\int_{V_0}^{V} dV = P(V - V_0) \\ &= 2\times 10^5(0{,}45 - 0{,}30) = 3\times 10^4\text{J}. \end{aligned} \tag{1.6}$$

Exemplo 1.4.2. Um gás se expande cumprindo a relação $PV = C$ (constante). Esta relação requer que a temperatura do gás seja constante e constitui a lei de Boyle. Encontre o trabalho realizado quando o volume se expande de V_1 até V_2. (Exemplo retirado da ref. [2].)

Solução: Usando a eq. (1.5) com $P = C/V$, obtemos

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P\, dV = C\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

1.4.2 Conservação de energia

Da mesma forma que um sistema pode realizar ou sofrer trabalho, também pode receber ou liberar calor. Analogamente, o calor possui diferencial não exata, $đQ$, pois não é uma variável de estado.

É fundamental que levemos em conta que, independente da forma que o sistema troque energia com o meio externo, esta deve ser conservada. Sendo assim, podemos interpretar que, infinitesimalmente, o calor recebido por um sistema pode ser convertido em trabalho ou em aumento de energia interna. Matematicamente, esta propriedade de conservação de energia pode ser expressa como

$$đQ = đW + dU \qquad \text{ou} \qquad dU = đQ - đW. \tag{1.7}$$

Podemos também integrar a eq. (1.7) de um estado inicial a um final, obtendo

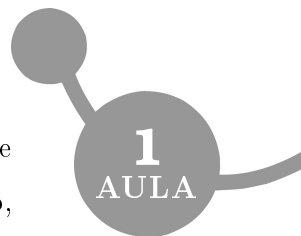
$$\Delta U \equiv U - U_0 = Q - W. \tag{1.8}$$

Esta lei de conservação de energia em sistemas termodinâmicos é conhecida como a primeira lei da termodinâmica, a qual pode ser enunciada como:
a variação de energia interna de um sistema termodinâmico é igual ao calor absorvido pelo sistema menos o trabalho exercido por este.

1.5 Conclusão

Os conceitos básicos de termodinâmica são fundamentais para o domínio do conteúdo. Através da lei zero é que se consegue compreender a relação entre temperatura e equilíbrio térmico. Além disso, as energias observadas macroscopicamente devem sempre respeitar o fundamento de conservação de energia como enuncia a primeira lei da termodinâmica.

1.6 Resumo

Iniciamos esta aula apresentando a visão geral do papel da termodinâmica como uma teoria fenomenológica, a qual é focada em estudar sistemas macroscópicos em equilíbrio térmico, observando as propriedades macroscópicas que os caracterizam (variáveis de estado), sem entrar em detalhes microscópicos do sistema. Vimos conceitos fundamentais de termodinâmica como: sistema termodinâmico, equilíbrio térmico ou termodinâmico, estado termodinâmico, processo termodinâmico, variáveis de estado, temperatura

e calor. Enunciamos a lei zero da termodinâmica a qual estabelece que se dois corpos estão equilíbrio térmico com um terceiro corpo, estes estão em equilíbrio térmico entre si e, portanto, possuem a mesma temperatura. Mostramos que o trabalho para variar volume pode ser calculado pela integral $W = \int_{V_0}^{V} P\ dV$, onde fizemos analogia de P com uma força generalizada e de dV como um deslocamento generalizado. O trabalho pode ser definido de outras formas, de acordo com o sistema que está sendo estudado. Por exemplo, o trabalho de um campo elétrico $\vec{H}$ para variar a magnetização $\vec{M}$ de um sistema termodinâmico com propriedades magnéticas é $W = -\int_{M_0}^{M} \vec{H} \cdot d\vec{M}$, onde, por analogia, o campo magnético e a magnetização são, respectivamente, a força e o deslocamento generalizados. O trabalho possui uma diferencial não exata, pois sua integração depende do caminho (processo termodinâmico) que segue o sistema. Por este motivo, o trabalho não pode ser uma variável de estado, pois ele depende do processo termodinâmico que guia o sistema e não caracteriza um estado. Da mesma forma, o calor possui diferencial não exata e não pode ser uma variável de estado. Além disso, vimos que o princípio de conservação de energia é estabelecido pela primeira lei da termodinâmica, a qual enuncia que a variação de energia interna de um sistema termodinâmico deve ser igual ao calor recebido pelo sistema menos o trabalho que este realiza.

1.7 Atividades

ATIV. 1.1. Qual a importância da lei zero da termodinâmica no processo de medição da temperatura, ou seja, como esta lei está

relacionada com a existência do termômetro?

Comentário: No enunciado da lei zero da termodinâmica que fizemos nesta aula, imagine uma situação em que o corpo C é um termômetro e o corpo B é uma sistema com uma temperatura de referência para calibração do termômetro. Uma leitura na ref. [4] pode auxiliar nesta interpretação.

ATIV. 1.2. Por que numa expansão o trabalho realizado por um gás é positivo, enquanto numa compressão é nagativo? Como este trabalho negativo pode ser relacionado com o trabalho realizado pelo meio externo?

Comentário: Note que sempre $P \geq 0$ e que numa expsansão $V > V_0$ e numa compressão $V < V_0$. Uma leitura na ref. [1] ou [2] pode auxiliar na interpretação do trabalho do meio externo.

ATIV. 1.3. Um gás é mantido a uma pressão constante de 20 atm enquanto se expande de um volume de 5×10^{-3} m^3 a um volume de 9×10^{-3} m^3. Calcule a quantidade de calor que deve ser fornecida ao gás para

(a) manter constante sua energia interna;

(b) aumentar sua energia interna pelo mesmo valor do trabalho realizado.

Expresse os resultados em cal e em J. (Atividade adaptada da ref. [2].)

Comentário: O trabalho para pressão constante pode ser calculado como foi feito no exemplo 1.4.1. A relação entre calor, variação de energia interna e trabalho é dada pela primeira lei da termodinâmica [eq. (1.8)]. Dados:

1 cal ≈ 4,186 J

1 atm ≈ 101325 Pa.

ATIV. 1.4. Um gás se expande a partir de um estado A caracterizado por um volume V_0 e uma pressão P_0, até um estado B correspondente a um volume V_1. Nesta expansão, a pressão varia com o volume de acordo com*

$$P = P_0(V_0/V)^{5/3}. \tag{1.9}$$

*Esta é uma expansão adiabática e reversível (isentrópica). Maiores detalhes serão vistos na resolução da ativ. 7.4.

(a) Determine a pressão P_1 correspondente ao estado B. (b) Calcule o trabalho realizado pelo gás, quando ele se expande do estado A até o estado B. (c) Supondo que não houve troca de calor durante esta expansão, qual é a variação de energia interna? (d) O gás teve sua energia aumentada ou diminuída? Justifique sua resposta. (Atividade adaptada da ref. [5].)

Comentário: A eq. (1.9) representa P em função de V.

1.8 Próxima aula

Na próxima aula, estudaremos com maiores detalhes os processos termodinâmicos, representando-os graficamente e estudando alguns casos especiais.

Referências

[1] ALONSO, M; FINN, E. J. *Physics.* 2.ed. Addison-Wesley, 1986.

[2] ALONSO, M; FINN, E. J. *Fisica. Volumen III*: Fundamentos Cuanticos y Estadisticos. Edicion Revisada y Aumentada. Wilmigton: Addison-Wesley Iberoamericana, 1986.

[3] YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. *Sears e Zemansky Física II*: Termodinâmica e Ondas. 12. ed. São Paulo: Addison Wesley, 2008.

[4] REICHL, L. E. *A Modern Course in Statistical Physics.* 2.ed. Weinhein: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

[5] OLIVEIRA, M. J. *Termodinâmica.* 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.